1/1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr:

2003-312706 [30]

Sec. Acc. CPI:

C2003-081893

Sec. Acc. Non-CPI:

N2003-249042

#### Title:

Photosensitive flexo printing element for production of flexo plates for newspaper printing has an organically-developable photopolymerizable layer containing special hard elastomeric binder and plasticizer

# **Derwent Classes:**

A12 A13 A89 G06 G07 P84

# Patent Assignee:

(BADI) BASF DRUCKSYSTEME GMBH

(KNOE/) KNOELL R

(SAND/) SANDIG H

(STEB/) STEBANI U

(TELS/) TELSER T

(ZWEZ/) ZWEZ T

# Inventor(s):

KNOLL R; SANDIG H; STEBANI U; TELSER T; ZWEZ T; KNOELL R

#### Nbr of Patents:

7

#### **Nbr of Countries:**

101

#### Patent Number:

**WO200314831** A2 20030220 DW2003-30 G03F-007/12 Ger 24p \* AP: 2002WO-EP07997 20020718

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ OM PH PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZM ZW DSRW: AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

EP1417538 A2 20040512 DW2004-31 G03F-007/033 Ger FD: Based on WO200314831



AP: 2002EP-0794506 20020718; 2002WO-EP07997 20020718 DSR: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR

AU2002333253 A1 20030224 DW2004-60 G03F-007/12

FD: Based on WO200314831 AP: 2002AU-0333253 20020718

EP1460477 A1 20040922 DW2004-62 G03F-001/00 Ger

FD: Div ex EP1417538

AP: 2002EP-0794506 20020718; 2004EP-0012520 20020718

DSR: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LT

LU LV MC MK NL PT SE SK TR

À US 2004 01877 19 A1 2004 09 30 DW 2004-65 B41 C-00 1/00 AP: 2002 WO-EP 079 97 2002 07 18; 2004 US-048 52 01 2004 01 29

DJP2004538517 W 20041224 DW2005-02 G03F-007/00 56p

FD: Based on WO200314831

AP: 2002WO-EP07997 20020718; 2003JP-0519701 20020718

BR200211634 A 20041221 DW2005-09 G03F-007/033

FD: Based on WO200314831

AP: 2002BR-0011634 20020718; 2002WO-EP07997 20020718

## **Priority Details:**

2001DE-1037629 20010803

#### IPCs:

B41C-001/00 G03F-001/00 G03F-007/00 G03F-007/033 G03F-007/12 B41C-001/10 G03F-007/004 G03F-007/032 G03F-007/36 G03F-007/38

#### Abstract:

WO200314831 A

NOVELTY - A photosensitive flexo printing element for production of newspaper printing plates has a total thickness of 300-1000 mm and contains an organically-developable photopolymerizable layer with a plasticizer content of 5-50 wt%, in which the elastomeric binder shows a wt.-average mol. wt. of 80000-150000 and a Shore A hardness of 50-80.

DETAILED DESCRIPTION - Photosensitive flexo printing elements for the production of newspaper printing plates, comprising:

- (A) a flexible metallic base with an adhesive layer;
- (B) an organically-developable photopolymerizable layer (elastomeric binder, unsaturated monomers, photoinitiator (system) and plasticizer);
- (C) a transparent substrate layer; and
- (D) optionally a strippable protective film.

The total thickness of the element is 300-1000 microns, the binder shows a wt.-average mol. wt. of 80000-150000 and a Shore A hardness of 50-80 and

# THIS PAGE BLANK (USPTO)

the plasticizer content of layer (B) is 5-50 wt%. INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (1) a method for the production of flexo printing plates for newspaper printing by exposing an element as described above to light so as to form an image, removing the substrate layer and developing with organic solvent(s) and then drying the layer at 105-160 deg. C;
- (2) printing forms obtained by this method;
- (3) flexo printing elements as described above in which layer (C) is a layer in which images can be formed digitally;
- (4) a method for the production of flexo printing plates by direct laser engraving involving (a) photocrosslinking over the whole surface of the flexo printing element and (b) engraving a relief print to a depth of at least 0.03 mm in the crosslinked relief layer with a laser, the transparent substrate layer (C) being removed before stage (a), between stages (a) and (b), or after stage (b). USE For the production of flexographic printing plates for newspaper printing.

ADVANTAGE - Enables the rapid production of flexo printing plates for newspaper printing with high resolution. Flexo printing forms made from these elements have a relief layer with a Shore A hardness of 50-80, enabling the high-quality reproduction of even small relief elements on newspaper and also much longer print runs than can be achieved with water-leachable flexo printing forms. Relief layers show little swelling with water- or water/alcohol-based ink, enabling print of constant quality over long print runs, without excessive increases in shade; water-based ink is quickly absorbed in newspaper, and thinner paper can be used in comparison with offset printing (e.g. 42 g/cm2 instead of at least 45 g/cm2). (Dwg.0/0)

#### **Manual Codes:**

CPI: A02-A09 A04-B03 A04-H00H A11-C04E A12-L02B1 A12-W07C G05-A01 G06-D06 G06-F03C G06-F03D

# **Update Basic:**

2003-30

# **Update Basic (Monthly):**

2003-05

## **Update Equivalents:**

2004-31; 2004-60; 2004-62; 2004-65; 2005-02; 2005-09

### **Update Equivalents (Monthly):**

2004-05; 2004-09; 2004-10; 2005-01; 2005-02

Search statement

9



# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# . | 1911 | 1912 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1914 | 1915 | 1915 | 1916 | 1916 | 1916 | 1916 | 1916 | 1916 | 1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 20. Februar 2003 (20.02.2003)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/014831 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

\_\_\_\_

G03F 7/12

(74) Anwalt: POGANIUCH, Peter; c/o BASF Aktienge-sellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/07997

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Juli 2002 (18.07.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 37 629.4 3. August 2001 (03.08.2001) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF DRUCKSYSTEME GMBH [DE/DE]; Sieglestrasse 25, 70469 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNÖLL, Rolf [DE/DE]; Klingenhohlweg 4, 69469 Weinheim (DE). SANDIG, Hartmut [DE/DE]; Wilhelm-Meyer-Strasse 22b, 67227 Frankenthal (DE). STEBANI, Uwe [DE/DE]; Silvanerring 19, 67592 Flörsheim-Dalsheim (DE). TELSER, Thomas [DE/DE]; Langer Wiesenweg 13, 69469 Weinheim (DE). ZWEZ, Thomas [DE/DE]; Moosalbstrasse 1, 76199 Karlsruhe (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
- CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkärzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PHOTOSENSITIVE, FLEXO PRINTING ELEMENT AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF NEWSPAPER FLEXO PRINTING PLATES

- (54) Bezeichnung: FOTEMPFINDLICHES FLEXODRUCKELEMENT UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZEITUNGSFLEXODRUCKPLATTEN
- (57) Abstract: The invention relates to a photosensitive printing element for the production of flexo printing plates for newspaper printing, comprising at lest one flexible metal support, an adhesive layer applied on said support, an organically developable, photopolymerizable layer, a transparent substrate layer and optionally a removable protective foil, wherein the total thickness of the flexo printing element measures 300 to 1000  $\mu$ m, the elastomer binding agent has an average weight  $M_w$  of between 80 000 to 150 000 g/mol and a Shore A hardness of between 50 to 80, wherein the amount of softening agent ranges from 5 to 50 percent by weight in relation to the amount of all components of the photopolymerizable layer. The invention also relates to a method for the production of newspaper flexo printing plates by imagewise exposure of the flexo printing element to actinic light, development and drying at 105 to 160° C.
- (57) Zusammenfassung: Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung van Flexodruckplatten fur den Zeitungsdruck umfassend mindestens einen flexiblen, metallischen Träger, eine darauf aufgebrachte Haftschicht, eine organisch entwickelbare fotopolymerisierbare Schicht, eine transparente Substratschicht sowie optional eine abziehbare Schutzfolie, wobei die Gesamtdicke des Flexodruckelementes 300 bis 1000 μ beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel Mw von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 his 80 aufweist und die Menge an Weichmacher 5 Bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt, sowie Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten durch bildmäßiges Belichten des Flexodruckelementes mit aktinischem Licht, Entwickeln und Trock-nen bei 105 bis 160 °C trocknet.



Fotoempfindliches Flexodruckelement und Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten

#### 5 Beschreibung

45 werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck umfassend mindestens einen flexiblen, metallischen

10 Träger, eine darauf aufgebrachte Haftschicht, eine organisch
entwickelbare fotopolymerisierbare Schicht, eine transparente
Substratschicht sowie optional eine abziehbare Schutzfolie, wobei
die Gesamtdicke des Flexodruckelementes 300 bis 1000 µm beträgt,
das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel Mw von 80 000 bis

15 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist und
die Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge
aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.

In einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein 20 Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten, bei dem man als Ausgangsmaterial das eingangs geschilderte Flexodruckelement einsetzt, bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet, die belichtete Schicht mit einem organischen Lösemittel oder einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt und gleichzeitig die Substratschicht entfernt und das Element bei 105 bis 160°C trocknet.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Flexodruckform, die nach dem geschilderten Verfahren erhältlich ist.

30 Tageszeitungen werden heutzutage noch meistens nach dem OffsetDruckverfahren hergestellt. Zunehmend wird jedoch auch Flexodruck
zum Drucken von Tageszeitungen eingesetzt, weil Flexodruck eine
Reihe von technischen Vorteilen aufweist. Beim Flexodruckverfahren kann der Druck viel schneller angefahren werden als
35 beim Offset-Verfahren. Neben der Zeitersparnis bedeutet dies auch
eine erhebliche Papierersparnis. Weiterhin wird beim Offsetdruck
mit pastösen, mineralölhaltigen Farben gedruckt. Beim ColdsetOffsetdruck verbleiben die Öle zum großen Teil im Papier, was erheblich Mengen an schwarzem Abrieb hervorruft. Bei Heatset-Off40 setdruck werden die Mineralöle beim Trocknen der Druckfarbe freigesetzt. Beim Flexodruck mit Druckfarben auf Wasserbasis, die
schnell ins Papier wegschlagen, ist der schwarze Abrieb deutlich
reduziert und es werden keine Lösemittel emittiert. Die Druckmaschinen können auf einfache Art und Weise mit Wasser gereinigt

Nachteilig am Flexodruck im Vergleich zum Offsetdruck ist jedoch, dass die Verarbeitungszeit vom fotoempfindlichen Flexodruckelement bis zum fertigen Flexodruckklischee erheblich länger ist als die Verarbeitungszeit bei Offsetdruckplatten. Typische Verarbei-5 tungszeiten für Flexodruckplatten liegen in der Größenordnung von 6 h und mehr. Für den Druck von Tageszeitungen mit Flexodruckplatten sind jedoch Verarbeitungszeiten von mehr als 30 min kaum noch akzeptabel. Es besteht daher ein Bedarf nach geeigneten Verfahren zur Verkürzung der Verarbeitungszeit.

10

Es ist im Stand der Technik bekannt, Flexodruckformen für den Zeitungsdruck ausgehend von wässrig entwickelbaren Flexodruckelementen herzustellen. EP-A 371 123 offenbart ein Verfahren und eine Apparatur zum Herstellen von Flexodruckplatten für den Zei-15 tungsdruck, bei dem das Auswaschen mit Wasser mit einem Druck von 35 bis 70 bar erfolgt, welches mittels einer Düse auf das Flexodruckelement gespritzt wird. Die Auswaschgeschwindigkeit kann durch Erhöhung des Drucks zwar gesteigert werden, aber dadurch können feine Reliefelemente beschädigt werden. Wässrig entwickel-20 bare Flexodruckplatten weisen weiterhin den Nachteil auf, dass sie gegenüber Druckfarben häufig eine unzureichende Quellstabilität aufweisen. Dies gilt sowohl für Flexodruckfarben auf Wasserbasis wie für solche mit organischen Lösungsmitteln wie Alkoholen oder Estern.

25

Weiterhin ist die Auflösung wässrig entwickelbarer Platten für manche Anwendungen unzureichend. Es ist bekannt, dass man mit organisch entwickelbaren Flexodruckplatten auch Auflösungen von 60 L/cm erreichen kann. Es wäre daher wünschenswert, auch Platten 30 auf Basis organischer Bindemittel zum Zeitungsdruck einsetzen zu können.

Der Fachmann sieht sich beim Zeitungsflexodruck aber noch weiteren Problemen gegenüber. Bei Zeitungspapier handelt es sich um 35 einen vergleichsweise rauen Bedruckstoff. Zum Drucken auf rauen Bedruckstoffen sind besonders weiche Flexodruckplatten, beispielsweise solche mit einer Shore A-Härte zwischen 30 und 40, geeignet, die sich einer unebenen oder rauen Oberfläche des Bedruckstoffes besser anpassen können. Dies ist beispielsweise dar-40 gestellt in "Technik des Flexodrucks", S. 141/142, 4. Aufl., 1999, Coating Verlag, St. Gallen, Schweiz. Je weicher jedoch ein druckendes Relief, umso stärker treten an den Rändern der einzelnen Reliefelemente beim Drucken sogenannte "Quetschränder" auf, die zu einem unsauberen Druckbild führen und die Auflösung limi-45 tieren. Dies gilt insbesondere für sehr kleine Reliefelemente wie bspw. feine Rastertonwerte, dünne Linien oder kleine Schriften, weil diese dem Anpressdruck des Druckzylinders aufgrund ihrer

kleinen Fläche nur einen geringen Widerstand entgegensetzen können. Gerade derartige Reliefelemente sind aber beim Zeitungsdruck wichtig.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein schnelleres Verfahren zur Herstellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck bereitzustellen, mit welchem die Verarbeitungszeiten deutlich verkürzt werden können. Aufgabe der Erfindung war es weiterhin, fotoempfindliche Flexodruckelemente bereitzustellen, die einerseits eine schnelle Verarbeitung zu Flexodruckformen ermöglichen und weiterhin den Druck auf rauem Zeitungspapier in hoher Auflösung ermöglichen.

Demgemäß wurde ein fotoempfindliches Flexodruckelement zur Her15 stellung von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck gefunden,
welche mindestens einen flexiblen, metallischen Träger, eine darauf aufgebrachte Haftschicht, eine organisch entwickelbare fotopolymerisierbare Schicht, eine transparente Substratschicht sowie
optional eine abziehbare Schutzfolie umfasst, wobei die Gesamt20 dicke des Flexodruckelementes 400 bis 1000 µm beträgt, das
elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel Mw von 80 000 bis 150
000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist und die
Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller
Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckplatten gefunden, bei dem man als Ausgangsmaterial das geschilderte Flexodruckelement einsetzt, bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet, die belichtete Schicht mit einem organischen Lösemittel oder einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt und gleichzeitig die Substratschicht entfernt und das Element bei 105 bis 160°C trocknet.

In einem dritten Aspekt der Erfindung wurde eine Flexodruckform 35 gefunden, die nach dem geschilderten Verfahren erhältlich ist.

Überraschend und auch für den Fachmann unerwartet war es, dass die Aufgabe der Erfindung nicht durch eine Flexodruckform mit einer weichen Reliefschicht gelöst wird, sondern im Gegenteil von 40 einer Flexodruckform mit einer relativ harten Reliefschicht.

Durch die erfindungsgemäße Kombination eines relativ harten elastomeren Bindemittels mit hohen Weichmachermengen konnte eine überraschend deutliche Verkürzung der Verarbeitungszeiten erzielt werden. Das erfindungsgemäße Flexodruckelement lässt sich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens innerhalb weniger als 30 min zu einer druckfertigen Flexodruckform verarbeiten.

WO 03/014831 PCT/EP02/07997

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen.

Das erfindungsgemäße fotoempfindliche Flexodruckelement weist einen flexiblen metallischen Träger auf. Unter flexibel im Sinne 5 dieser Erfindung soll verstanden werden, dass die Träger so dünn sind, dass sie um Druckzylinder gebogen werden können. Sie sind andererseits aber auch dimensionsstabil und so dick, dass der Träger bei der Produktion des Flexodruckelementes oder der Montage der fertigen Druckplatte auf den Druckzylinder nicht ge-

Als flexible metallische Träger kommen vor allem dünne Bleche oder Metallfolien aus Stahl, bevorzugt aus rostfreiem Stahl, magnetisierbarem Federstahl, Aluminium, Zink, Magnesium, Nickel, Chrom oder Kupfer in Betracht, wobei die Metalle auch noch legiert sein können. Es können auch kombinierte metallische Träger wie beispielsweise mit Zinn, Zink, Chrom, Aluminium, Nickel oder auch Kombinationen verschiedener Metalle beschichtete Stahlbleche eingesetzt werden, oder auch solche Metallträger, die durch Laminieren gleich- oder verschiedenartiger Metallbleche erhalten werden. Weiterhin können auch vorbehandelte Bleche, wie beispielsweise phosphatierte oder chromatisierte Stahlbleche oder eloxierte Aluminiumbleche eingesetzt werden. Im Regelfalle werden die Bleche oder Folien vor dem Einsetzen entfettet. Bevorzugt eingesetzt werden Träger aus Stahl oder Aluminium, besonders bevorzugt ist magnetisierbarer Federstahl.

Die Dicke derartiger flexibler metallischer Träger beträgt üblicherweise zwischen 0,025 mm und 0,4 mm und richtet sich neben dem gewünschten Grad an Flexibilität auch nach der Art des eingesetzten Metalls. Träger aus Stahl haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,025 und 0,25 mm, insbesondere zwischen 0,14 und 0,24 mm. Träger aus Aluminium haben üblicherweise eine Dicke zwischen 0,25 und 0,4 mm.

Der flexible metallische Träger weist eine sich darauf befindliche Haftschicht auf. Die Haftschicht vermittelt eine gute Haftung
zwischen dem flexiblen, metallischen Träger und der später aufzubringenden fotopolymerisierbaren Schicht, so dass die durch bilddo mäßiges Belichten der fotopolymerisierbaren Schicht erhaltenen
druckenden Elemente weder beim Entwickeln der Platte noch beim
Drucken abreißen, abgelöst werden oder abknicken. Im Prinzip können beliebige Haftschichten eingesetzt werden, vorausgesetzt, sie
vermitteln ausreichende Haftung.

WO 03/014831 PCT/EP02/07997

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Haftschicht vorteilhaft einen UV-Absorber. Der UV-Absorber vermeidet, dass UV-Licht vom metallischen Träger zurück in die Reliefschicht gestreut wird. Derartige Reflektionen können u.U. den Belichtungsspielraum verringern und die mögliche Auflösung verschlechtern. Zur Ausführung der Erfindung besonders geeignete Haftschichten sind beispielsweise in der Anmeldung DE-A 100 40 929 offenbart.

10 Das erfindungsgemäße Flexodruckelement umfasst weiterhin eine organisch entwickelbare, fotopolymerisierbare Schicht, welche ihrerseits mindestens ein elastomeres Bindemittel, ethylenisch ungesättigte Monomere, einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem, mindestens einen Weichmacher sowie optional weitere 15 Bestandteile umfasst.

Erfindungsgemäß weist das elastomere Bindemittel ein mittleres Molekulargewicht Mw (Gewichtsmittel) von 80 000 bis 150 000 g/mol auf. Ist das Molekulargewicht größer, ist die Verarbeitungszeit 20 nicht mehr in jedem Falle ausreichend, obwohl auch noch bei höherem Molekulargewicht in Spezialfällen zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden können. Ist das Molekulargewicht kleiner, so ist die Härte der Schicht nicht mehr in jedem Falle ausreichend, obwohl auch noch bei geringerem Molekulargewicht in Spezialfällen zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können. Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht 90 000 bis 140 000 g/mol und besonders bevorzugt 100 000 bis 130 000 g/mol.

Erfindungswesentlich ist weiterhin die Shore A-Härte des einge30 setzten elastomeren Bindemittels. Diese wird nach der Vorschrift
von ISO 868 bestimmt. Erfindungsgemäß weist das eingesetzte
elastomere Bindemittel eine Härte von 50 bis 80 Shore A auf.
Bevorzugt beträgt die Härte des Bindemittels 55 bis 75 Shore A
und ganz besonders bevorzugt 60 bis 75 Shore A.

35

Bei geeigneten elastomeren Bindemitteln kann es sich sowohl um elastomere wie um thermoplastisch elastomere Bindemittel handeln. Beispiele sind die bekannten Blockcopolymere vom SIS- oder SBS- Typ, die auch ganz oder teilweise hydriert sein können. Weitere 40 Beispiel umfassen elastomere Polymere vom Ethylen/Propylen/Dien-Typ oder elastomere Polymere auf Basis von Acrylaten bzw. Acrylat-Copolymeren. Der Fachmann trifft unter den prinzipiell geeigneten Elastomeren eine geeignete Auswahl unter Beachtung der erfindungswesentlichen Parameter von Härte und Molekulargewicht.

45 Im Regelfalle ist das elastomere Bindemittel selbst in organischen Lösemitteln löslich oder zumindest darin quellbar. Bevorzugt ist das Bindemittel löslich. Es ist für die Erfindung jedoch

ausreichend, dass die Schicht als Ganzes organisch entwickelbar ist.

Als elastomere Bindemittel eignen sich insbesondere thermopla5 stisch elastomere Blockcopolymere vom SIS- oder SBS-Typ. Dabei
kann es sich um lineare Dreiblockcopolymere, Zweiblockcopolymere,
um Polymere mit mehreren elastomeren und thermoplastischen
Blöcken, um radiale oder quasi-radiale Blockcopolymere, sowie um
Gemische davon handeln. Geeignet sind weiterhin auch Blockcopolymere vom Typ S-(SB)-S, deren elastomere Blöcke statistisch
aus Butadien und Styrol zusammengesetzt sind. Derartige Polymere
sind unter dem Namen Styroflex® bekannt.

Bevorzugt werden SBS-Blockcopolymere eingesetzt. Der Styrolgehalt 15 geeigneter SBS-Blockcopolymere beträgt üblicherweise 20 bis 50 Gew. %, bevorzugt 25 bis 45 Gew. % und besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew. %. Geeignete SBS-Polymere sind beispielsweise unter dem Namen Kraton® erhältlich.

- 20 Die fotopolymerisierbare Schicht kann neben den genannten Bindemitteln auch noch mindestens ein sekundäres Bindemittel in kleinen Mengen enthalten. Diese dienen zur Feinsteuerung der Eigenschaften der Schicht und müssen nicht unbedingt die geschilderten Anforderungen im Hinblick auf Shore A Härte und Mw erfüllen,
- 25 solange die Eigenschafte der Druckform zum Zeitungsdruck nicht negativ beeinflusst werden. Im Regelfalle beträgt die Menge eines sekundären Bindemittels 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf alle Bestandteile der Schicht.
- 30 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem sekundären Bindemittel um 1 bis 10 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, eines SIS-Blockcopolymeren. Geeignete SIS-Polymere sind zum Beispiel unter dem Namen Kraton<sup>®</sup> zu erhalten.

Die Menge an elastomerem Bindemittel oder Bindemittelmischung in der Reliefschicht beträgt in der Regel 40 bis 90 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile. Bevorzugt werden 40 bis 85 % eingesetzt und besonders bevorzugt 40 bis 80 %.

40

Erfindungsgemäß wird das Bindemittel in Kombination mit einem geeigneten Weichmacher eingesetzt. Es können auch Gemische verschiedener Weichmacher eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Weichmacher sind modifizierte und unmodifizierte Naturöle und -

45 harze, Alkyl-, Alkenyl-, Arylalkyl- oder Arylalkenylester von Säuren, wie Alkansäuren, Arylcarbonsäuren oder Phosphorsäure; synthetische Oligomere oder Harze wie Oligostyrol, oligomere Styrol-Butadien-Copolymere, oligomere α-Methylstyrol/p-Methylstyrol-Copolymere, flüssige Oligobutadiene, oder flüssige oligomere Acrylnitril-Butadien-Copolymere; sowie Polyterpene, Polyacrylate, Polyester oder Polyurethane, Polyethylen, Ethylen-Propylen-Dien-Skautschuke oder α-Methyl-Oligo(ethylenoxid). Beispiele besonders gut geeigneter Weichmacher sind paraffinische Mineralöle; Ester von Dicarbonsäuren wie Dioctyladipat oder Terephthalsäuredioctylester; naphthenische Weichmacher oder Polybutadiene mit einem Molgewicht zwischen 500 und 5000 g/mol.

10

Die Menge an Weichmacher in der fotopolymeren Schicht beträgt erfindungsgemäß 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile. Bei weniger als 5 Gew. % ist die Platte im Regelfalle nicht mehr schnell genug verarbeitbar, auch wenn in Spezialfällen noch zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden können. Außerdem weisen diese Platten eine starke Anisotropie mit den dadurch bedingten negativen Druckeigenschaften auf. Bei mehr als 50 Gew. % Weichmacher sind die Reliefeigenschaften im Regelfalle nicht mehr für den Flexodruck geeignet. Die genaue Menge wird vom Fachmann je nach dem verwendeten Bindemittel und der gewünschten Härte der Druckplatte gewählt. Bevorzugt werden 10 bis 40 Gew. % eingesetzt und besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew. %.

Die fotoempfindliche Schicht enthält weiterhin in bekannter Weise 25 polymerisierbare Verbindungen, beziehungsweise Monomere. Die Monomeren sollen mit den Bindemitteln verträglich sein und mindestens eine polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisen. Geeignete Monomere haben im allgemeinen einen Siedepunkt von mehr als 100°C bei Atmosphärendruck und ein Moleku-. 30 largewicht von bis zu 3000 g/mol, vorzugsweise bis zu 2000 g/mol. Als besonders vorteilhaft haben sich Ester oder Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern, Ester der Fumar- oder Maleinsäure oder Allylverbindungen erwie-35 sen. Beispiele für geeignete Monomere sind Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Dioctylfumarat, N-Dodecylmaleimid. Die Menge an Monomeren in der Reliefschicht beträgt in 40 der Regel 4 bis 30 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile, bevorzugt 4 bis 20 Gew. %.

Die Reliefschicht weist weiterhin in prinzipiell bekannter Art und Weise einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem auf.

45 Beispiele für geeignete Initiatoren sind Benzoin oder Benzoinderivate, wie α-Methylbenzoin oder Benzoinether, Benzilderivate, wie Benzilketale, Acylarylphosphinoxide, Bisacylphosphinoxide,

Acylarylphosphinsäureester, Mehrkernchinone oder Benzophenone. Die Menge an Fotoinitiator in der Reliefschicht beträgt in der Regel 0,1 bis 5 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile.

5 Die Reliefschicht kann optional weitere Bestandteile wie beispielsweise Inhibitoren für die thermisch initiierte Polymerisation, Farbstoffe, Pigmente, fotochrome Zusätze, Reglersysteme, Antioxidantien, weitere Bindemittel zur Feinsteuerung der Eigenschaften oder Extrusionshilfsmittel umfassen. Im Regelfalle werten den aber nicht mehr als 10 Gew. % derartiger Zusätze eingesetzt.

Als weitere Bestandteile haben sich insbesondere Verbindungen bewährt, die die fotochemische Vernetzung beschleunigen. Geeignet für diesen Zweck sind beispielsweise tertiäre Amine, die H-Atome in  $\alpha$ -Position zum Stickstoffatom aufweisen. Als Beispiele seien Dialkylaminobezoesäurealkylester wie Diethylaminobenzoesäureethylester genannt.

Bei der fotopolymerisierbaren Schicht kann es sich auch um meh20 rere fotopolymerisierbare Schichten übereinander handeln, die
eine gleiche, annährend gleiche oder verschiedene Zusammensetzung
aufweisen. Ein mehrschichtiger Aufbau hat den Vorteil, dass die
Eigenschaften der Oberfläche der Druckform, wie beispielsweise
Farbübertragung verändert werden können, ohne die flexotypischen
25 Eigenschaften der Druckform wie beispielsweise Härte oder
Elastizität zu beeinflussen. Oberflächeneigenschaften und
Schichteigenschaften können also unabhängig voneinander verändert
werden, um ein optimales Druckergebnis zu erreichen.

30 Die Dicke der fotopolymerisierbaren Schicht bzw. aller fotopolymerisierbaren Schichten zusammen beträgt im Regelfalle ca. 100 bis ca. 950  $\mu m$ , bevorzugt 200 bis 500  $\mu m$ .

Das erfindungsgemäße fotopolymerisierbare Flexodruckelement weist weiterhin eine lichtdurchlässige, nicht klebrige Deckschicht auf. Substratschichten sind auch als release-layer oder Deckschichten bekannt, und erleichterten das Abziehen einer eventuell vorhandenen Schutzfolie vor dem Gebrauch des Flexodruckelementes und vermeiden so eine Beschädigung der Reliefschicht. Sie erleichtern weiterhin das Auflegen und Abnehmen des fotografischen Negativs zur Bebilderung.

Substratschichten werden von einem reissfeste Filme bildenden Polymeren und den gegebenenfalls darin enthaltenen Zusatzstoffen gebildet. Je nach Art des verwendeten Polymeren kann die Substratschicht in organischen Lösungsmitteln oder in wäßrigen Lösungsmittelsmitteln löslich sein. Beispiele geeigneter, reiss-

fester Filme bildender Polymerer sind Polyamide, voll- oder teilverseifte Polyvinylacetate oder Polyethylenoxid/Vinylacetat-Pfropfpolymerisate, Copolyamide, Polyurethane, Poly(meth)-acrylate, Polyvinylalkohol-alkancarbonsäureester eines Hydrolyse-grades von 30 bis 99%, Cyclokautschuke hohen Cyclisierungsgrads, Ethylen/Propylen-Copolymerisate, Homo- und Copolymerisate des Vinylchlorids oder Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate. Beispiele geeigneter Substratschichten, welche Zusatzstoffe enthalten, sind aus der DE-A 28 23 300 oder der DE-B 21 23 702 bekannt. Im allgemeinen sind die Substratschichten 0,2 bis 25 μm dick, bevorzugt beträgt die Dicke 2 bis 20 μm.

Das erfindungsgemäße Flexodruckelement kann optional noch durch eine Schutzfolie, beispielsweise eine Schutzfolie aus PET, vor 15 Beschädigungen geschützt werden, die sich auf der jeweils obersten Schicht des Flexodruckelements, also im Regelfalle auf der Substratschicht, befindet. Falls das fotoempfindliche Flexodruckelement eine Schutzfolie aufweist, muss diese vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens abgezogen werden.

Die gesamte Dicke des erfindungsgemäßen, fotoempfindlichen Flexodruckelementes aus Träger, Haftschicht, fotoempfindlicher Schicht und Substratschicht – ohne eine optional vorhandene Schutzfolie – beträgt 300 bis 1000 μm, bevorzugt 400 bis 1000 μm, besonders bevorzugt 400 bis 800 μm und ganz besonders bevorzugt 450 bis 750 μm.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flexodruckelemente für den Zeitungsdruck kann beispielsweise erfolgen, indem man die Be30 standteile der Haftschicht, der fotopolymerisierbaren Schicht und der Substratschicht jeweils in einem geeigneten Lösungsmittel auflöst und schichtweise nacheinander auf den metallischen Träger aufträgt. Optional kann zum Schluss die Schutzfolie aufgebracht werden. Alternativ können die Schichten in umgekehrter Reihen35 folge auf die Schutzfolie aufgegossen werden und zum Schluss wird der metallische Träger aufkaschiert. Ein geeignetes Verfahren ist weiterhin in der Anmeldung DE-A 100 40 929 offenbart.

Das erfindungsgemäße Flexodruckelement ist zur konventionellen

40 Bebilderung mittels fotografischer Masken vorgesehen. In einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen flexografischen Elementes kann es sich auch um ein digital bebilderbares Flexodruckelement handeln. In der zweiten Ausführungsform weist das Flexodruckelement eine zusätzliche, digital bebilderbare Schicht auf. Diese kann sich auf der transparenten Substratschicht befin-

35

den, bevorzugt kann beim Vorhandensein digital bebilderbarer Schichten aber auf die Substratschicht verzichtet werden.

Bei der digital bebilderbaren Schicht handelt es sich bevorzugt 5 um eine Schicht ausgewählt aus der Gruppe der IR-ablativen Schichten, Ink-Jet-Schichten und thermografischen Schichten.

IR-ablative Schichten bzw. Masken sind für die Wellenlänge des aktinischen Lichtes opak und umfassen üblicherweise ein Bindemit-10 tel sowie mindestens einen IR-Absorber wie beispielsweise Ruß. Ruß sorgt auch dafür, dass die Schicht opak ist. In die IR-ablative Schicht kann mittels eines IR-Lasers eine Maske eingeschrieben werden, d.h. die Schicht wird an den Stellen, an denen sie vom Laserstrahl getroffen wird, zersetzt und abgetragen. Durch 15 die entstandene Maske hindurch kann bildmäßig mit aktinischem Licht bestrahlt werden. Beispiele für die Bebilderung von Flexodruckelementen mit IR-ablativen Masken sind beispielweise in EP-A 654 150 oder EP-A 1 069 475 offenbart.

- 20 Bei Ink-Jet-Schichten wird eine mit Ink-Jet-Tinten beschreibbare Schicht, beispielsweise eine Gelatine-Schicht aufgetragen. Diese ist mittels Ink-Jet-Druckern bebilderbar. Beispiele sind in EP-A 1 072 953 offenbart.
- 25 Bei thermografischen Schichten handelt es sich um Schichten, die Substanzen enthalten, die sich unter dem Einfluss von Hitze schwarz färben. Derartige Schichten umfassen beispielsweise ein Bindemittel und ein organisches Silbersalz und können mittels eines Druckers mit Thermokopf bebildert werden. Beispiele sind in **30** EP-A 1 070 989 offenbart.

Die digital bebilderbaren Schichten können auf die fotopolymerisierbare Schicht oder die Substratschicht in prinzipiell bekannter Art und Weise aufgegossen werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird das erfindungsgemäße Flexodruckelement als Ausgangsmaterial eingesetzt. Falls das Flexodruckelement ein Schutzfolie umfasst, wird diese zunächst abgezogen. Beschrieben wird hier zunächst die konventionelle 40 Vorgehensweise mit fotografischem Negativ.

Im Verfahrensschritt (a) wird das erfindungsgemäße Fleoxodruckelement bildmäßig mit aktinischem Licht belichtet. Als aktinisches, also chemisch "wirksames" Licht eignet sich in bekannter 45 Art und Weise insbesondere UVA- bzw. UV/VIS-Strahlung. Die Bestrahlung kann einerseits durch eine fotografische Maske hindurch erfolgen, die auf das Flexodruckelement aufgelegt wird.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungs5 gemäßen Verfahrens wird das Flexodruckelement in einem der bildmäßigen Belichtung (a) vorgelagerten Schritt an Luft vollflächig,
d.h. ohne dass die fotografische Maske aufgelegt ist, mit aktinischem Licht vorbelichtet. Die Lichtmenge wird dabei so limitiert,
dass die fotopolymerisierbare Schicht auch nach dem Vorbelichten
10 noch im Entwickler löslich ist; die Schicht darf also nicht vernetzen. Eine derartige Vorbelichtung bewirkt, dass der Gehalt des
Polymerisationsinhibitors Sauerstoff in der Photopolymerenschicht
reduziert wird. Dadurch wird die Platte schneller belichtbar, und
es kommt zu einer besseren Versockelung der Elemente. Bei
15 Verwendung handelsüblicher Belichter mit einer Leistung von z.B.
8 kW ist im allgemeinen eine Vorbelichtungszeit von wenigen
Sekunden völlig ausreichend.

Nach dem bildmäßigen Belichten des Flexodruckelementes wird in 20 Verfahrensschritt (b) das Flexodruckelement mit einem organischen Lösungsmittel oder organischen Lösemittelgemisch entwickelt. Dabei werden die nicht belichteten, d.h. die von der Maske abgedeckten Bereiche der Reliefschicht entfernt, während die belichteten, d.h. die vernetzten Bereiche erhalten bleiben.

25

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Substratschicht bei diesem Verfahrensschritt mit entfernt. Zu diesem Zweck wird ein Entwickler eingesetzt werden, der sowohl die fotopolymere Schicht wie die Substratschicht lösen kann. Hierfür eignen sich insbesondere die bekannten Auswaschmittel für Flexodruckplatten, die üblicherweise aus Gemischen verschiedener organischer Lösungsmittel bestehen, die auf geeignete Art und Weise zusammenwirken. Beispielsweise können Entwickler aus naphtenischen oder aromatischen Erdölfraktionen im Gemisch mit Alkoholen, beispielsweise Benzylalkohol oder Cyclohexanol, sowie ggf. weiteren Komponenten, wie beispielsweise alicyclischen Kohlenwasserstoffen, Terpen-Kohlenwasserstoffen, substituierten Benzolen, beispielsweise Diisopropylbenzol, oder Dipropylenglycoldimethylether eingesetzt werden. Geeignete Auswaschmittel sind beispielsweise in EP-A 332 070 oder EP-A 433 374 offenbart.

Der Entwicklungsschritt wird üblicherweise bei Temperaturen oberhalb 30°C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird der Entwicklungsschritt aufgrund der erzielbaren schnelleren Auswaschgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen durchgeführt. Aus Sicherheitsgründen und zur Reduktion des apparativen Aufwands beim Entwicklungsgerät sollte die Temperatur

5 bis 15°C unter dem Flammpunkt des eingesetzten Auswaschmittels liegen.

Vorteilhaft kann in einer alternativen Ausführungsform eine Sub-5 stratschicht für das Flexodruckelement gewählt werden, die aus wasserlöslichen Polymeren besteht. Diese Substratschicht kann in einem der eigentlichen Entwicklung vorausgehenden Schritt vorzugsweise mit Wasser oder einem überwiegend wässrigen Lösemitteln entfernt werden. Danach wird das Element kurz zwischen-10 getrocknet, z.B. durch Abblasen mit Luft bzw. Druckluft, und kann nun in einem organischen Lösemittel oder organischen Lösemittelgemisch entwickelt werden.

Bevorzugt werden bei der alternativen Ausführungsform keine Gemi-15 sche von verschiedenen organischen Lösemitteln, sondern nur ein einziges organisches Lösemittel oder eine bestimmte Siedefraktion einer homologen Reihe verwendet. Beispielsweise können hydrierte Erölfraktionen oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, Terpen-Kohlenwasserstoffe, substituierte Benzole oder Dipropylenglycoldime-20 thylether eingesetzt werden. Besonders bewährt haben sich zur Ausführung des Entwicklungsschrittes hydrierte Erdölfraktionen mit einem Siedepunkt von 180 bis 280°C und einem Flammpunkt > 55°C. Derartige entaromatisierte Kohlenwasserstoffraktionen sind beispielsweise unter dem Namen  $\mathtt{EXXSOL}^{\textcircled{B}}$  D erhältlich.

25 Die zweistufige alternative Vorgehensweise weist zwar einen Verfahrensschritt mehr auf, hat aber den Vorteil, dass die Aufarbeitung des Entwicklers deutlich vereinfacht wird. Die Entwickler werden üblicherweise vor Ort redestilliert. Bei Entwicklern aus 30 verschiedenen organischen Lösemitteln weist das Destillat eine andere als die eigentlich gewünschte Zusammensetzung auf, und vor erneutem Gebrauch muss analysiert und mittels frischem Lösemittel wieder richtig eingestellt werden. Dies kann bei der Verwendung eines einzigen Lösemittels entfallen.

35 Während Standard Flexodruckplatten mit einer PET-Trägerfolie bei 60 bis 65°C getrocknet werden, kann die erfindungsgemäß entwikkelte Flexodruckplatte wegen des metallischen Trägers bei einer Temperatur von 105 bis 160°C, vorzugsweise bei 120 bis 150°C ge-40 trocknet werden. Da die Trocknung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses ist, lässt sich die Gesamtprozesszeit der Flexodruckplatte dadurch drastisch reduzieren. Als Trockner sollte ein Ablufttrockner verwendet werden, um die Lösemittelanreicherung im Gasraum zu unterdrücken. Die Lösemittelkonzentra-45 tion im Gasraum sollte unterhalb der unteren Explosionsgrenze

liegen. Beide Anforderungen lassen sich mit Trocknern, die auf Standardtemperaturen ausgelegt sind, nicht lösen.

Falls gewünscht, kann das getrocknete Flexodruckelement danach 5 noch üblichen Nachbehandlungsschritten, wie beispielsweise einer Entklebung durch UV-C-Strahlung unterworfen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in weitgehend üblichen Apparaturen durchgeführt werden. Je nach Art des verwendeten Entwick10 lers ist gegebenenfalls Ex-Schutz erforderlich. Bevorzugt wird eine Apparatur eingesetzt, in der sich alle Verfahrensschritte Entfernen der Substratschicht mit Wasser - Zwischentrocknen - Entwickeln - Trocknen - Nachbehandeln in-line durchführen lassen.

15 Es können Verarbeitungszeiten von unter 30 min erreicht werden.

Das Verfahren zur Herstellung von Zeitungsflexodruckformen, ausgehend von Flexodruckelementen mit digital bebilderbaren Schichten, ist dem konventionellen Verfahren sehr ähnlich.

20

Auch Flexodruckelemente mit Ink-jet-Masken oder thermografischen Masken können wie beschrieben vorbelichtet werden. Bei Masken mit IR-ablativer Schicht ist dies wegen der opaken Schicht naturgemäß nicht möglich.

25

Danach wird zunächst die Maske mittels der jeweils notwendigen Technik in die Maskenschicht eingeschrieben und wie beschrieben mittels aktinischem Licht belichtet. So kann eine vorab aufgebrachte Maske beispielsweise mit einem Laser verdampft werden, oder durch Behandlung mit einem Laser kann die Schicht für aktinisches Licht undurchlässig gemacht werden, wie z.B. in EP-A 654 150 und DE-A 33 42 579 beschrieben.

Beim Ink-Jet Verfahren wird eine für aktinisches Licht undurch-35 lässige Tinte auf die Nichtbildbereiche aufgebracht.

Je nach dem Löslichkeitsverhalten des als Bindemittel in der digital bebilderbaren Schicht eingesetzten Bindemittels können in einem Schritt die digital bebilderbare Schicht bzw. die Reste da40 von entfernt und die Reliefschicht entwickelt werden. Wenn wässrig lösliche Bindemittel eingesetzt werden, kann die digital bebilderbare Schicht auch mit Wasser entfernt, das Element zwischengetrocknet und dann die Reliefschicht mit einem organischen Lösemittel entwickelt werden. Mit anderen Worten gesagt, tritt die digital bebilderbare Schicht bei der Aufarbeitung an die Stelle der Substratschicht.

WO 03/014831 PCT/EP02/07997

Die erfindungsgemäßen, fotoempfindlichen Flexodruckelemente eignen sich darüber hinaus auch zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Laser-Direktgravur. Bevorzugt können Flexodruckelemente eingesetzt werden, die Styrol-Butadien-Blockcopolymere als Bindemittel enthalten. Eine eventuell vorhandene Schutzfolie wird abgezogen. Ebenso kann die transparente Substratschicht abgezogen werden. Sie kann aber auch auf der Reliefschicht verbleiben. Es ist weiterhin möglich, speziell für die Lasergravur geeignete Flexodruckelemente von Anfang an ohne transparente Substrat-

In einem ersten Verfahrensschritt (A) wird die fotopolymerisierbare Schicht vollflächig mit aktinischem Licht bestrahlt und dadurch in ihrer Gesamtheit vernetzt.

In einem zweiten Verfahrensschritt (B) wird mit Hilfe eines geeigneten Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte Reliefschicht eingraviert. Falls die transparente Substratschicht nicht schon abgezogen wurde, kann sie vor dem Lasergravurschritt abgezogen werden. Bei der Lasergravur wird die Reliefschicht an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl ausreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden.

Zur Gravur eigenen sich insbesondere CO<sub>2</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 10,6 µm. Es können auch Laser mit kürzeren Wellenlängen 30 eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise kann auch ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden oder auch Excimer-Laser (z.B. 248 nm).

35 Die einzugravierende Bildinformation kann direkt aus den Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen werden. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

Vorteilhaft werden Reliefelemente eingraviert, bei denen die 40 Flanken der Elemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich verbreitern. Dadurch wird eine gute Versockelung der Reliefpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken eingraviert werden.

Die Tiefe der einzugravierenden Elemente richtet sich nach der Gesamtdicke des Reliefs und der Art der einzugravierenden Elemente und wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Druckform bestimmt. Die Tiefe der einzugravierenden Reliefe-5 lemente beträgt zumindest 0,03 mm, bevorzugt 0,05 mm - genannt ist hier die Mindesttiefe zwischen einzelnen Rasterpunkten. Druckplatten mit zu geringen Relieftiefen sind für das Drucken mittels Flexodrucktechnik im Regelfalle ungeeignet, weil die Negativelemente mit Druckfarbe vollaufen. Einzelne Negativpunkte 10 sollten üblicherweise größere Tiefen aufweisen; für solche von 0,2 mm Durchmesser ist üblicherweise eine Tiefe von mindestens 0,07 bis 0,08 mm empfehlenswert. Bei weggravierten Flächen empfiehlt sich eine Tiefe von mehr als 0,15 mm, bevorzugt mehr als 0,4 mm. Letzteres ist natürlich nur bei einem entsprechend dickem 15 Relief möglich.

Vorteilhaft wird die erhaltene Flexodruckform im Anschluss an die Lasergravur in einem weiteren Verfahrensschritt (C) nachgereinigt. In manchen Fällen kann dies durch einfaches Abblasen 20 mit Druckluft oder Abbürsten geschehen.

Es ist aber bevorzugt, zum Nachreinigen ein flüssiges Reinigungsmittel einzusetzen um auch Polymerbruchstücke vollständig entfernen zu können. Ganz besonders vorteilhaft kann die Nachreinigung 25 mittels Wasser oder einem wässrigen Reinigungsmittel erfolgen. Wässrige Reinigungsmittel bestehen im wesentlichen aus Wasser sowie optional geringen Mengen von Alkoholen und können zur Unterstützung des Reinigungsvorganges Hilfsmittel, wie beispielsweise Tenside, Emulgatoren, Dispergierhilfsmittel oder Basen enthalten. 30 Es können auch Mischungen verwendet werden, die üblicherweise zum Entwickeln konventioneller, wasserentwickelbarer Flexodruckplatten eingesetzt werden. Es können aber auch typische organische Auswaschmittel für Flexodruckplatten eingesetzt werden.

35

Die Nachreinigung kann beispielsweise durch einfaches Eintauchen oder Abspritzen der Reliefdruckform erfolgen oder aber auch zusätzlich durch mechanische Mittel, wie beispielsweise durch Bürsten oder Plüsche unterstützt werden. Es können auch übliche Fle-40 xowascher verwendet werden. Bei der Nachreinigung werden auch eventuell noch vorhandene Reste der transparenten Substratschicht entfernt.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Flexodruckform 45 auf Metallträger weist eine Reliefschicht auf, die im Regelfalle eine Shore A-Härte zwischen 50 und 80 aufweist. Drucktests zei-

PCT/EP02/07997 WO 03/014831 16

gen, dass auch kleine Reliefelemente noch mit sehr guter Qualität auf Zeitungspapier wiedergegeben werden.

Die erhaltenen Flexodruckformen weisen darüber hinaus den Vorteil 5 auf, dass deutlich höhere Auflagen als beim Druck mit wasserauswaschbaren Flexodruckformen möglich sind. Die Reliefschichten zeigen beim Drucken mit Druckfarben auf Wasser- oder Wasser-Alkoholbasis nur eine niedrige Quellung, so dass auch bei hohen Auflagen ein Druck mit konstanter Qualität, ohne übermäßige Tonwert-10 zunahme möglich ist. Die Wasserfarben schlagen in Zeitungspapier sehr schnell weg. Es kann dünneres Papier, beispielsweise solches mit  $42 \text{ g/m}^2$  eingesetzt werden, als beim Offset-Druck mit Offset-Druckfarben eingesetzt werden (üblicherweise mindestens  $45 \text{ g/m}^2$ ).

15 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

# Beispiel 1:

Herstellung des lichtempfindlichen Flexodruckelementes

20 Es wurde ein flexibler, metallischer Träger aus Stahl mit einer Dicke von 170 μm eingesetzt. Der Träger wurde mit zwei Haftschichten wie in EP-A 53 260 beschrieben versehen, wobei der Oberlack einen UV-Absorber enthält.

Zur Herstellung der transparenten Substratschicht wurde Joncryl 586 (Styrol-Acrylat-Copolymer, Fa. Johnson Wax) in Benzylalkohol gelöst und auf eine PET-Folie aufgebracht. Anschließend wird eine Mischung aus Joncryl 586 und Macromelt® 6900 (Polyamid, 30 Fa. Henkel), gelöst in einer basischen Lösung aus Toluol und Alkoholen, aufgetragen.

Zur Herstellung der organisch entwickelbaren, fotopolymerisierbaren Schicht wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten ein-35 gesetzt. Die Komponenten wurden in Toluol unter intensivem Mischen gelöst und die erhaltene Lösung auf die mit dem Substrat beschichtete PET-Schutzfolie (Dicke 125  $\mu$ m) gegossen und das Lösemittel entfernt.

40

25

5	Komponente	Тур	Menge (Gew%)
			<del></del>
	SBS-Block-	Kraton D-1102, 29,5 Gew% Styrol,	67
	copolymer	72° Shore A Härte, MW = 125.000 g/mol	
	Weichmacher	Polyöl 130 (Polybutadienöl)	20
	Monomer	1,6 Hexandioldiacrylat	10
	Fotoinitiator	Benzildimethylketal	2
	Zusatzstoffe		1
	Summe		100

10 Tabelle 1: Komponenten für die fotopolymerisierbare Schicht

Die erhaltene fotopolymere Schicht wurde in einem weiteren Schritt mit der von der PET-Folie abgewandten Seite auf den auf die mit der Haftschicht beschichtete Seite des Trägers aufkaschiert. Die PET-Folie fungiert nun als Schutzfolie für das Flexodruckelement.

Das erhaltene fotoempfindliche Flexodruckelement hat eine Dicke von 675 µm. Davon entfallen 125 µm auf die Schutzfolie, 10 µm auf 20 die Substratschicht, 350 µm auf die fotopolymerisierbare Reliefschicht und 190 µm auf das Trägerblech mit Haftlack.

# Beispiel 2:

45

25 Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurden 5 Gew. % eines sekundären Bindemittels eingesetzt. Die Einsatzstoffe sind in Tabelle 2 aufgeführt.

30	Komponente	Тур	Menge (Gew%)
	SBS-Block- copolymer	Kraton D-1102, 29,5 Gew% Polysty-rol,	62
35	SIS-Block- copolymer	72° Shore A Härte, MW = 125.000 g/mol Kraton D-1161 NU, 15 Gew% Polystyrol, 31° Shore A Härte, MW = 210.000 g/mol	5
	Weichmacher	Polyöl 130	20
	Monomer	1,6 Hexandioldiacrylat	10
	Fotoinitiator	Benzildimethylketal	2
40	Zusatzstoffe		1
	Summe		100
		Verhältnis SBS/SIS	92,5/7,5

Tabelle 2: Komponenten für die fotopolymerisierbaren Schicht

# Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde ein Bindemittel (Kraton DX-1000) mit einem  $M_W$  von 230000 g/mol eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde der Anteil des Weichmachers auf unter 5 Prozent gesenkt. Die Anteile der anderen 10 Komponenten erhöhten sich entsprechend.

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, nur wurde ein Styrol-15 Butadien-Styrol-Blockcopolymers mit einem Styrolgehalt von 73 % eingesetzt (Atofina, Finaclear 520, Shore A Härte > 90°). Es wurde nur eine trübe fotopolymerisierbare Schicht erhalten. Die Shore A Härte der Schicht betrug 98.

#### 20 Beispiel 3:

40

Herstellung der Flexodruckplatte

Von dem gemäß Beispiel 1 hergestellten fotoempfindlichen Flexo-25 druckelement wurde die PET-Schutzfolie abgezogen. Die transparente Substartschicht verblieb auf der fotoempfindlichen Schicht. Die Platte wurde für 3 s mit UV-Licht von der Vorderseite vorbelichtet. Anschließend wurde ein fotografisches Negativ aufgelegt und die fotoempfindliche Schicht durch das Negativ hindurch für 30 2.5 min mit UV-VIS-Licht bildmäßig belichtet.

Die Substratschicht und die unbelichteten Teile der Reliefschicht wurden mit einem Auswaschmittel aus Exxsol D60 (40%), Decalin (40%) und Pentanol (20%) bei 30°C innerhalb von 4.5 min ausgewa-35 schen. Anschließend wurde die erhaltene Druckplatte bei 130°C getrocknet. Die Platte war nach 5 min vollständig trocken.

Durch anschließende jeweils 5 minütige UVA- und UVC-Nachbelichtung wurde die Druckplatte vollständig vernetzt und entklebt.

Die Gesamtzeit zur Herstellung der Platte betrug 23 min.

Mit der erhaltenen Flexodruckplatte wurden Druckversuche (W + H Olympia) auf rauem Zeitungspapier durchgeführt. Der Druck war in 45 bezug auf Kontrast, Farbübertragung und Tonwertzunahme sehr gut.

#### Vergleichsbeispiel 4:

Es wurde ein handelsübliches fotoempfindliches Flexodruckelement auf PET-Folie mit einer Härte von 33° Shore A (nyloflex FAC-X der 5 BASF Drucksysteme GmbH) eingesetzt, welches zur Verwendung mit rauen Bedruckstoffen empfohlen ist, und gemäß der empfohlenen Standard-Prozedur (Arbeitsanleitung Flexodruckplatten, BASF Drucksysteme GmbH) zu einer Flexodruckplatte verarbeitet. Es wurde bei 65°C getrocknet. Die Trockenzeit betrug 2 h. Die Gesamt
10 zeit zur Herstellung der Platte betrug mehr als 3 Stunden.

Anschließend wurden Druckversuche mit der erhaltenen Flexodruckplatte wie in Beispiel 3 beschrieben durchgeführt. Das Druckbild wies starke Quetschränder und vollgelaufene Typen im Druck auf.

15

Vergleichsbeispiel 5:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde die erhaltene Platte bei einer Temperatur von 65°C getrocknet. Die Gesamtzeit 20 zur Herstellung der Platte betrug mehr als 2 h.

Vergleichsbeispiel 6:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde das in 25 Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Flexodruckelement zur Herstellung der Druckform eingesetzt.

Sowohl die Auswaschzeit als auch die Trockenzeit verlängerten sich. Die Gesamtzeit zur Herstellung der Platte betrug mehr als 30 30 min.

Vergleichsbeispiel 7:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde das in 35 Vergleichsbeispiel 2 beschriebene Flexodruckelement zur Herstellung der Druckform eingesetzt. A

(Aufgrund der zu geringen Zwischentiefen am Klischee wurde beim Druckversuch ein unsauberes Druckbild erhalten.

40

Vergleichsbeispiel 8:

Es wurde wie in Beispiel 3 vorgegangen, nur wurde das in Vergleichsbeispiel 3 beschriebene Flexodruckelement zur Herstel-45 lung der Druckform eingesetzt. WO 03/014831 PCT/EP02/07997

Die trübe fotopolymerisierbare Schicht vernetzte aufgrund zu starker Streuung beim bildmäßigen Belichten vollständig und war nicht mehr zum Drucken geeignet.

40

45

#### Patentansprüche

- Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von
   Zeitungsflexodruckplatten, umfassend übereinander angebracht mindestens
  - einen flexiblen, metallischen Träger,
  - eine darauf aufgebrachte Haftschicht,
- eine organisch entwickelbare fotopolymerisierbare
  Schicht, welche ihrerseits mindestens ein elastomeres
  Bindemittel, ethylenisch ungesättigte Monomere, einen
  Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem und einen
  Weichmacher umfasst,
- eine transparente Substratschicht, sowie
  - optional eine abziehbare Schutzfolie

dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke des Flexodruckelementes 300 bis 1000 µm beträgt, das elastomere Bindemittel
20 ein Gewichtsmittel Mw von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine
Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist, und die Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.

- 25 2. Flexodruckelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem elastomeren Bindemittel um ein SBS-Blockcopolymeres handelt.
- Flexodruckelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
   dass das Blockcopolymere einen Styrolgehalt von 20 bis 50
   Gew. % aufweist.
- Flexodruckelement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die fotopolymerisierbare Schicht zusätzlich 0-10 Gew. %
   mindestens eines sekundären Bindemittels umfasst.
  - Flexodruckelement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Weichmacher 10 bis 40 Gew.
     bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.
  - 6. Verfahren zum Herstellen von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck, wobei man als Ausgangsmaterial ein fotoempfindliches Flexodruckelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 einsetzt, und das Verfahren mindestens die folgenden Schritte umfasst:

WO 03/014831 PCT/EP02/07997

(a) bildmäßiges Belichten des Flexodruckelementes mit aktinischem Licht,

- (b) Entfernen der Substratschicht und Entwickeln der belichteten Schicht mit einem organischen Lösemittel oder einem organischen Lösemittelgemisch,
- (c) Trocknen der Schicht,

5

40

dadurch gekennzeichnet, dass der Trockenschritt (c) bei einer Temperatur von 105 bis 160°C durchgeführt wird.

 Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Trockenschritt (c) bei 120 bis 150°C durchgeführt wird.

Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,
 dass der Entwicklungsschritt (b) bei einer Temperatur von 5
 bis 15°C unter dem Flammpunkt des Lösemittels oder Lösemittelgemisches ausgeführt wird.

Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Flexodruckelement vor der bildmäßigen
Belichtung (a) an Luft vollflächig mit aktinischem Licht vorbelichtet, mit der Maßgabe, dass man die Lichtmenge so limitiert, dass die fotopolymerisierbare Schicht auch nach dem
Vorbelichten noch im Entwickler löslich ist.

Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die transparente Substratschicht zunächst mit Wasser oder einem überwiegend wässrigen Lösemittelgemisch entfernt, das Element zwischentrocknet und danach die belichtete Schicht mit einem organischen Lösemittel oder einem organischen Lösemittelgemisch entwickelt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man den Entwicklungsschritt mit einer hydrierten Erdölfraktion
 35 mit einem Siedebereich von 180 bis 280°C und einem Flammpunkt > 55°C durchführt.

12. Flexodruckform für den Zeitungsdruck, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 bis 11.

13. Flexodruckform nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reliefschicht eine Shore A-Härte von 50 bis 80 aufweist.

14. Fotoempfindliches Flexodruckelement zur Herstellung von
 25. Zeitungsflexodruckplatten, umfassend – übereinander angebracht – mindestens

WO 03/014831 PCT/EP02/07997 23

- einen flexiblen, metallischen Träger,
- eine darauf aufgebrachte Haftschicht,
- eine organisch entwickelbare fotopolymerisierbare Schicht, welche ihrerseits mindestens ein elastomeres Bindemittel, ethylenisch ungesättigte Monomere, einen Fotoinitiator oder ein Fotoinitiatorsystem und einen Weichmacher umfasst,
- eine digital bebilderbare Schicht, sowie
- optional eine abziehbare Schutzfolie

10

15

35

40

5

dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke des Flexodruckelementes 300 bis 1000  $\mu m$  beträgt, das elastomere Bindemittel ein Gewichtsmittel Mw von 80 000 bis 150 000 g/mol und eine Härte Shore A von 50 bis 80 aufweist, und die Menge an Weichmacher 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Menge aller Bestandteile der fotopolymerisierbaren Schicht, beträgt.

- 15. Fotoempfindliches Element gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der digital bebilderbaren Schicht 20 um eine Schicht ausgewählt aus der Gruppe der IR-ablativen Schichten, Ink-Jet-Schichten und thermografischen Schichten handelt.
- 25 16. Verfahren zum Herstellen von Flexodruckplatten für den Zeitungsdruck mittels Laser-Direktgravur, mindestens umfassend die folgenden Schritte:
- (A) vollflächiges Vernetzen des Flexodruckelementes mit aktinischem Licht, 30
  - (B) Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte Reliefschicht mit Hilfe eines Lasers, wobei die Tiefe der mit dem Laser einzugravierenden Reliefelemente mindestens 0,03 mm beträgt,

dadurch gekennzeichnet, dass man als Ausgangsmaterial ein fotoempfindliches Flexodruckelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 einsetzt, und man die transparente Substratschicht vor Schritt (a), zwischen den Schritten (a) und (b) oder nach Schritt (b) entfernt.

17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die gravierte Reliefschicht in einem weiteren Verfahrensschritt (C) nachreinigt. 45